



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 217 214 A1

3(51) C 07 C 154/00
C 07 D 339/00

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C-07 C / 250 463 5

(22) 02.05.83

(44) 09.01.85

(71) VEB Jenapharm, 6900 Jena, Otto-Schott-Straße 13, DD

(72) Steimecke, Günter, Dr. Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur Herstellung von Trithiocarbonato-Verbindungen

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Trithiocarbonato-Verbindungen aus Schwefelkohlenstoff und die Herstellung von Trithiocarbonat in Form der Salze in Lösung. Die Trithiocarbonato-Verbindungen sind wichtige Zwischenprodukte für die Erzeugung von Pflanzenschutzmitteln und Insektiziden. Es wurde gefunden, daß Lösungen von Hydroxiden in Wasser mit Schwefelkohlenstoff zu Trithiocarbonat umgesetzt werden können. Die Reaktion läßt sich durch Einsatz von Phasentransferkatalysatoren beschleunigen. Die dabei erhaltenen wäßrigen Lösungen von Trithiocarbonat können zur Darstellung anderer Trithiocarbonato-Verbindungen eingesetzt werden.

ISSN 0433-6461

5 Seiten

BEST AVAILABLE COPY

BEST AVAILABLE COPY

Verfahren zur Herstellung von Trithiocarbonato-Verbindungen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Trithiocarbonato-Verbindungen aus Schwefelkohlenstoff und die Herstellung von Trithiocarbonat in Form der Salze in Lösung. Trithiocarbonat ist eine wichtige Vorstufe für die Herstellung von 1,3-Dithiol-2-thionen, Tetrathiafulvalenen und anderer Schwefelverbindungen. Trithiocarbonat und Trithiocarbonato-Verbindungen sind wichtige Zwischenprodukte für die Erzeugung von Pflanzenschutzmitteln und Insektiziden oder können selbst Bestandteile solcher Wirkstoffe sein. Ferner sind diese Verbindungen zum Teil gegen Mikroorganismen wie Pilze und Bakterien wirksam.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Trithiocarbonat und dessen Abkömmlinge sind bereits gut bekannt und wurden eingehend charakterisiert (M. DRÄGER und G. GATTOW, Angewandte Chemie, 80, 22 [1968] Seite 954).

Die Synthesen, welche zu Trithiocarbonat und daraus zu substituierten Trithiocarbonato-Verbindungen führen, basieren meist auf einer Umsetzung von Schwefelwasserstoff mit Oxiden oder Hydroxiden zum Beispiel von Alkali- oder Erdalkalimetallen in wässriger oder alkoholischer Lösung zu Sulfid und der anschließenden Umsetzung mit Schwefelkohlenstoff zu Trithiocarbonat (Organic Synthesis, Collection Volume IV, Seite 967).

Alkali- und Erdalkali-Trithiocarbonate können aufgrund der vorhandenen Löslichkeitsverhältnisse auf diese Weise in kristalliner Form isoliert werden. Trithiocarbonat kann in Lösung mit üblichen Alkylierungsmitteln oder Arylierungsmitteln leicht zu den entsprechenden Dialkyltrithiocarbonaten beziehungsweise Diaryltrithiocarbonaten umgewandelt werden. Trithiocarbonato-Verbindungen wie zum Beispiel die Trithiocarbonato-diessigsäure kann auch durch Erhitzen von

Thiocarbonylethoxythioglycolsäure mit wässrigem Alkali (HOLMBERG, Journal für praktische Chemie, 71, 271 [1905] und BILLMANN, Justus von Liebig's Annalen der Chemie, 348, 134 [1906]) oder durch Umsetzung von Kalium-methylxanthat mit Natriummonochloracetat hergestellt werden.

Ferner kann Trithiocarbonato-diessigsäure beim Erhitzen einer wässrigen Lösung von Kalium-ethyltrithiocarbonat mit Natriumacetat erhalten werden.

Trithiocarbonat entsteht ferner bei der Reduktion von Schwefelkohlenstoff mit Alkalimetall oder durch den elektrischen Strom in Dimethylformamid oder anderen polaren, aprotischen Lösungsmitteln (G. STEIMECKE, H. J. STELER, R. KIRMSE, E. HOYER, Phosphorus und Sulfur, 1979, 7 [1], Seite 49 bis 55). Die im Stand der Technik beschriebenen Verfahren sind sehr aufwendig.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, Trithiocarbonat und Dialkyl-, Diaryl-, Dialkenyl-, Dialkyltrithiocarbonate oder cyclische Trithiocarbonate in einfacher Weise ohne die Anwendung von Schwefelwasserstoff oder Sulfid darzustellen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung von Trithiocarbonato-Verbindungen aus Schwefelkohlenstoff zu finden. Es wurde völlig überraschend gefunden, daß Lösungen von Hydroxiden in Wasser mit Schwefelkohlenstoff zu Trithiocarbonat umgesetzt werden können. Die dabei anwendbaren Temperaturen reichen von -20 bis $+100^{\circ}\text{C}$, stellen jedoch keine Begrenzung dar. Die Reaktion läßt sich durch Einsatz von Phasentransferkatalysatoren beschleunigen. Die dabei erhaltenen wässrigen Lösungen von Trithiocarbonat können zur Darstellung anderer Trithiocarbonato-Verbindungen eingesetzt werden. So sind durch Reaktion mit Substanzen der allgemeinen Formel R-X Trithiocarbonato-Verbindungen der allgemeiner Formel I darstellbar, wobei R Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Alinyl- und heterocyclische Reste mit 1 bis 4 Stickstoff, und/oder Sauerstoff beziehungsweise Schwefelatomen, die gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiert sein können, bedeuten. Die Reste R können aber auch ein bis vier Methylengruppen darstellen, so daß cyclische Trithiocarbonato-Verbindungen entstehen. X bedeutet eine Abgangsgruppe, zum Beispiel ein Halogenatom, ein Sulfonat-, Alkoxysulfonat- oder ein Sulfatrest. Die Erfindung besteht also darin, daß man Schwefelkohlenstoff mit Hydroxiden umsetzt und die dabei gebildeten Reaktionsprodukte der Alkylierung beziehungsweise Arylierung unterwirft. Mit Dimethylsulfat ist Dimethyltrithiocarbonat und mit Chloressigsäure ist Trithiocarbonato-diessigsäure darstellbar.

Folgende Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern:

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Eine Lösung von 48 g Natriumhydroxid in etwa 400 ml Wasser wird mit 40 ml Schwefelkohlenstoff versetzt und 4 bis 8 Stunden unter Rühren am Rückfluß erhitzt. Nach Verdampfen des nicht umgesetzten Schwefelkohlenstoffs im Vakuum wird eine wässrige Lösung erhalten, die bis zu 0,4 Mol Trithiocarbonat enthält und in dieser Form für Umsetzungen geeignet ist.

Beispiel 2

Man gibt 40 ml Schwefelkohlenstoff in eine Lösung aus 48 g Natriumhydroxid und 2 g Triethylbenzylammoniumchlorid in 500 ml Wasser und erhitzt etwa 4 Stunden am Rückfluß. Nachdem der Schwefelkohlenstoff sich weitgehend umgesetzt hat, kühlt man auf etwa 40°C und tropft eine Lösung bestehend aus 80 g Chloressigsäure und 32 g Natriumhydroxid in 200 ml Wasser zu, wobei im Verlaufe der Zugabe die Temperatur des Reaktionsgemisches ansteigt. Man läßt über Nacht stehen und säuert mit konzentrierter Mineralsäure bei 0 bis 5°C bis pH 1 an. Nach Absaugen und Waschen mit kaltem Wasser erhält man 82 g Rohprodukt, F.: $165,5$ bis 173°C . Die Umkristallisation aus 3 Volumenteilen Ethanol und 1 Volumenteil Wasser ergibt Trithiocarbonato-diessigsäure.

Gelbe Kristalle, F.: 172 bis 174°C

Säurezahl: 496; 493 berechnet: 494

IR (KBr) cm^{-1} : 1350, 1052, 1650 (breit), 1210, 880, 1396, 2925 und 2970.

Beispiel 3

Aus 76 g 90%igem Kaliumhydroxid, 40 ml Schwefelkohlenstoff und 500 ml Wasser wird analog zu Beispiel 1 eine Kaliumtrithiocarbonatlösung hergestellt.

Bei 20 °C beginnend tropft man unter Rühren eine Lösung von 87 g β -Chlorpropionsäure und 32 g Natriumhydroxid in 200 ml Wasser im Verlaufe von 10 Minuten zu, rührt 3 Stunden bei 60 °C und weitere 1,5 Stunden bei 70 °C.

Nach Stehen über Nacht säuert man unter Eiskühlung mit Mineralsäure auf pH 1 an, saugt ab, wäscht mit Wasser und erhält 95 g Rohprodukt. Die Umkristallisation aus 2 Volumenteilen Methanol und 1 Volumenteil Wasser ergibt Trithiocarbonato-di(3-propionsäure).

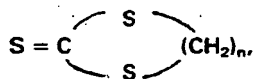
Gelbe Kristalle, F.: 108 bis 110 °C

Säurezahl: 437; 435 berechnet: 442

IR (KBr) cm^{-1} : 2950 (breit), 1690 (COOH), 1425, 1400 1275, 1200, 1060, 820.

Erfindungsansprüche:

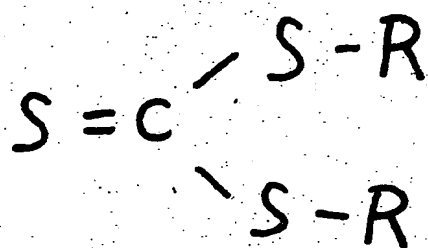
1. Verfahren zur Herstellung von Trithiocarbonato-Verbindungen, gekennzeichnet dadurch, daß man Schwefelkohlenstoff mit Hydroxiden ein- oder zweiwertiger Kationen in wasserhaltigen Lösungsmitteln oder wäßriger Lösung umsetzt, die erhaltenen Reaktionslösungen aus Trithiocarbonat der Alkylierung oder Arylierung zur Verbindungen der allgemeinen Formel I $S = C(SR)_2$ unterwirft, wobei $R_2 =$ ein- oder zweiwertiges Kation gleiche oder verschiedene Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Alkynyl- und heterocyclische Reste mit 1 bis 4 Stickstoff- und/oder Sauerstoff- beziehungsweise Schwefelatomen, die gegebenenfalls ein- oder mehrfach durch Carboxyl-, Carboxylat-, Sulfonsäure-, Sulfonat-, Amidocarbonyl-, Halogen-, Amino-, Acylamino-, Acyl-, Alkoxy-, Alkylthio- und Hydroxyreste substituiert sein können, bedeuten, und die Reaktionslösungen aus Trithiocarbonat mit Verbindungen der allgemeinen Formel $X-(CH_2)_n-Y$ zu cyclischen Trithiocarbonaten der allgemeinen Formel II



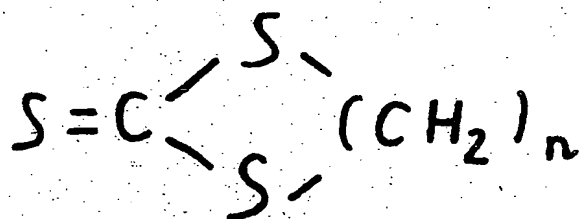
wobei X und Y Abgangsgruppen darstellen und n 1 bis 4 beträgt, umgesetzt werden.

2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Umsetzung von Schwefelkohlenstoff mit Hydroxiden auch in Gegenwart von Phasentransfer-Katalysatoren durchgeführt werden kann.

Hierzu 1 Seite Formeln



I



II

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)